

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-190781

(43)Date of publication of application : 08.07.2003

(51)Int.Cl. B01J 20/10  
B01D 37/02  
B01J 20/28  
C01B 33/14  
C12H 1/04

(21)Application number : 2001-358397 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 27.12.2001 (72)Inventor : MORI HIROSHI  
KATO HANAKO

(54) SILICA GEL FOR FILTER AID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize restriction of deterioration with age, improvement of productivity, and more selective and efficient adsorption of unnecessary substances in a silica gel for filter aid.

SOLUTION: The silica gel for filter aid which is used for removing the unnecessary substances together with the silica gel itself by filtration after the unnecessary substances in the materials to be filtered is adsorbed by bringing the silica gel for filter aid into contact with the materials to be filtered has (a) the pore volume of 0.6-2.0 ml/g, the specific surface area of 300-1,000 m<sup>2</sup>/g, (c) a most likelihood diameter (D<sub>max</sub>) of the pore of 20 nm or less, (d) the total volume of the pore of the diameter of a range of D<sub>max</sub>±20% being 50% or more of the total volume of the total pores, (e) it being noncrystalline, (f) the total content of metal impurities of 500 ppm or less, and (g) when the chemical shift of Q4 peak in a solid Si-NMR is expressed in terms of  $\delta$  (ppm),  $\delta$  is satisfied by the following formula:  $-0.0705 \times (D_{max}) - 110.36 > \delta$  (1).

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal] of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-190781

(P2003-190781A)

(43) 公開日 平成15年7月8日(2003.7.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I.	ターミナル(参考)
B 0 1 J 20/10		B 0 1 J 20/10	D 4 B 0 2 8
B 0 1 D 37/02		B 0 1 D 37/02	G 4 D 0 6 6
B 0 1 J 20/28		B 0 1 J 20/28	Z 4 G 0 6 6
C 0 1 B 33/14		C 0 1 B 33/14	4 G 0 7 2
C 1 2 H 1/04		C 1 2 H 1/04	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-398397(P2001-398397)

(22) 出願日 平成13年12月27日(2001.12.27)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 森 寛

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 加藤 波奈子

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100092978

弁理士 真田 有

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 濾過助剤用シリカゲル

(57) 【要約】

【課題】 濾過助剤用シリカゲルにおいて、経時劣化の抑制、生産性の向上、より選択的且つ効率的な不要物質の吸着を実現できるようにする。

【解決手段】 被濾過物に接触させ該被濾過物中の不要物質を吸着させた後、該不要物質と一体に該被濾過物から濾過により除去される、濾過助剤用シリカゲルであって、(a) 細孔容積が0.6~2.0ml/gであり、

$$-0.0705 \times (D_{\max}) - 110.36 > \delta \quad \cdots \text{式(1)}$$

(b) 比表面積が300~1000m<sup>2</sup>/gであり、(c) 細孔の最頻直径(D<sub>max</sub>)が20nm未満であり、

(d) 直径がD<sub>max</sub>±20%の範囲内にある細孔の総容積が全細孔の総容積の50%以上であり、(e) 非晶質であり、(f) 金属不純物の総含有率が500ppm以下であり、(g) 固体S i-NMRでのQ<sup>4</sup>ピークのケミカルシフトをδ(ppm)とした場合、δが下記式(1)を満足するようにする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被濾過物に接触させ該被濾過物中の不要物質を吸着させた後、該不要物質と一体に該被濾過物から濾過により除去される、濾過助剤用シリカゲルであって、  
 (a) 細孔容積が0.5～2.0ml/gであり、  
 (b) 比表面積が300～1000m<sup>2</sup>/gであり、  
 (c) 細孔の最狭直径(D<sub>max</sub>)が20nm未満であ

$$-0.0706 \times (D_{\max}) - 110.36 > \delta \quad \cdots \text{式(1)}$$

を満足することを特徴とする、濾過助剤用シリカゲル。

【請求項2】 該被濾過物として発酵飲料の濾過に使用されることを特徴とする、請求項1記載の濾過助剤用シリカゲル。

【請求項3】 粒径が100μm以下であることを特徴とする、請求項1又は2記載の濾過助剤用シリカゲル。

【請求項4】 最狭直径(D<sub>max</sub>)における微分細孔容積が、2～20ml/gであることを特徴とする、請求項1～3の何れか一項に記載の濾過助剤用シリカゲル。

【請求項5】 固体Si-NMR測定におけるQ<sup>4</sup>/Q<sup>3</sup>ピークの値が、1.3以上であることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載の濾過助剤用シリカゲル。

【請求項6】 シリコンアルコキンドを加水分解する工程を経て製造されることを特徴とする、請求項1～5の何れか一項に記載の濾過助剤用シリカゲル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被濾過物に接触させ被濾過物中の不要物質を吸着させた後、不要物質と一体に被濾過物から濾過により除去される、濾過助剤用シリカゲルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、酒類（ビール、焼酎、味噌、清酒、果実酒など）、発酵調味料（醤油、食酢など）、清涼飲料類（ジュース（果汁）、炭酸飲料など）、食用油類（なたね油、ゴマ油、コーン油など）、各種医薬用原液、各種和漢薬抽出液などの被濾過物から、製造過程で生じる不要物質（酒、みりん、ビール等の醸造物であればタンパク質や酵素コロイド状物質）を除去するのに濾過助剤としてシリカゲルが使用されている。

【0003】具体的に説明すると、被濾過物に濾過助剤用のシリカゲルを混入してからこれを濾材にフィードしたり、予め濾材に濾過助剤をプレコートして、この濾材に上記被濾過物をフィードしたりすることにより、不要物質はこの濾過助剤に吸着され濾過助剤と一体に上記被濾過物から分離・除去される。また、濾過助剤により吸着できないような比較的大きな不要物質は濾材により分離・除去される。このように、比較的小さな不要物質については濾過助剤と一体に濾過すればよいので、濾過助剤を使用しない場合に較べ濾材の目を粗くすることができ、濾過抵抗を減少させることができる。

り、(d)直径がD<sub>max</sub>±20%の範囲内にある細孔の総容積が、全細孔の総容積の50%以上であり、(e)非晶質であり、(f)金属不純物の総含有率が500ppm以下であり、(g)固体Si-NMRでのQ<sup>4</sup>ピークのケミカルシフトをδ(ppm)とした場合に、δが下記式(1)

【0004】このような濾過助剤用シリカゲルとしては、例えば特開平8-173137号公報に、温度400～800℃で、10秒～10時間焼成されてなり、比表面積700～1000m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.1～1.6ml/g、平均細孔径6～10nmの物性を有するビール安定化処理用シリカゲルが開示されている。また、特開平9-25114号公報に、細孔径50～500Å（オングストローム）の範囲の細孔の容積が0.7～2.5ml/gの範囲であり、且つ細孔径が500Å（オングストローム）を超える細孔の容積が0.2～0.8ml/gの範囲であることを特徴とする濾過助剤用シリカゲルが開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、被濾過物が食品、特に発酵飲料（例えばビール）のような嗜好品では、極めて繊細な風味や香味や色度等の調整が要求されており、濾過助剤用シリカゲルでは、このような風味や香味や色度等に影響を与える各種成分を、より高精度に識別・選択して吸着することが強く望まれている。このような高精度の吸着性能の実現は、被濾過物から除去したい所望の成分のサイズに応じて、濾過助剤用シリカゲルの細孔径をどれだけ精度良く制御できるかにかかっている。しかしながら、上記公報では、このような点について何ら注目していない。

【0006】シリカゲルの細孔を精度良く制御する方法としては、界面活性剤からなる有機テンプレートを使用して細孔を形成する方法があり、このような方法により細孔制御されたシリカゲルは一般にミセルテンプレートシリカと呼ばれる。ミセルテンプレートシリカは、一般に洗浄或いは焼成にて有機テンプレート（界面活性剤）の除去処理が行なわれるものの、界面活性剤自体、或いは界面活性剤に含まれる金属不純物が残留してしまうため、食品の濾過には使用できない。

【0007】また、このように不純物を多く含んだシリカゲルは耐熱性や耐水性が低い。さらには、界面活性剤を使用して製造されたシリカゲルは結晶構造を含むものとなり、水中熱安定性に乏しいものになってしまう。なお、ここでいう結晶構造とは、X線回折パターンでθオングストローム（Å:Units d-spacing）を越えた位置に少なくとも1つの結晶構造のピークとして示され検知されるものであり、同一径の細孔が規則的に配列している状態を指す。このような物質は細孔分布がシャープで

あるが細孔壁が薄く、物性変化が起きやすい。さらに、有機テンプレートが高価なため製造コストが高いといった課題もある。

【0008】また、不要物質を吸着した濾過助剤用シリカゲルは、この不要物質を焼成等により除去され再び不要物質を吸着しうる状態に再生された後、再び使用され、このようなサイクルが繰り返されることがある。従来の水ガラスより製造されるシリカゲルは原料由来の不純物が相当量含まれており、特にアルカリ金属、アルカリ土類金属の不純物が含まれていると耐熱性や耐水性が低くなってしまふ。またミセルテンプレートシリカを使用して製造したシリカゲルは、上述したように耐熱性や耐水性が低い。このため、従来の水ガラスより製造されるシリカゲルやミセルテンプレートシリカは上述したように再生処理を行なっても繰り返し使用しようとしても早期に劣化してしまふ。

【0009】また、コストの観点から、所定量の被濾過物の処理をできるだけ少量の濾過助剤用シリカゲルにより済ませたいという要望があり、濾過助剤用シリカゲルの吸着容量の一層の増量が望まれている。加えて、濾過速度を早くして被濾過物の製造サイクルの短縮化を図るべく、濾過助剤用シリカゲルを使用した際の濾過速度の一層の向上が望まれている。

【0010】本発明は、上述の要望に応えるべくなされたものである。すなわち、本発明の目的は、経時劣化が

$$-0.0705 \times (D_{\max}) - 110.36 > \delta \quad \cdots \text{式(1)}$$

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態を詳細に説明する。本発明の濾過助剤用シリカゲルは、酒類（ビール、焼酎、味噌、清酒、果実酒など）のような発酵飲料、発酵調味料（醤油、食酢など）、清涼飲料類（ジュース（果汁）、炭酸飲料など）、食用油類（ナタネ油、ゴマ油、コーン油など）、各種医薬用原液、各種和漢薬抽出液などを濾過して、製造過程で生じる不要物質をこの被濾過物から除去するのを補助するものである。

【0015】つまり、被濾過物に本濾過助剤用シリカゲルを混入してから、これを濾材にフィードしたり、予め濾材に本濾過助剤用シリカゲルをブレコートして、この濾材に上記被濾過物をフィードしたりすることにより、コロイド状物質やたんぱく質等の不溶物質が上記濾過助剤用シリカゲルと一体に上記被濾過物から分離・除去されることとなる。また、濾過助剤により吸着できないような比較的大きな不要物質は濾材により分離・除去される。

【0016】以下、本濾過助剤用シリカゲルについて説明すると、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、細孔容積及び比表面積が通常のものより大きい範囲にあることを特徴とする。具体的に、細孔容積の値は、通常0.6～2.0 ml/gの範囲、好ましくは0.8～1.6 ml/gの範囲に、また、比表面積の値は、通常300～1

少なく、生産性の向上、より選択的且つ効率的な不要物質の吸着を実現できるようにした、濾過助剤用シリカゲルを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、高比表面積かつ高細孔容積を有し、高純度かつ構造的な歪みの少ない均質で安定な構造であり、さらに細孔分布がシャープな濾過助剤用シリカゲルを製造することに成功し、これが上記要望に効果的に応えることを見出して、本発明を完成させた。

【0012】すなわち、本発明の要旨は、被濾過物に接触させ該被濾過物中の不要物質を吸着したのち該不要物質と一体に該被濾過物から濾過により除去される、濾過助剤用シリカゲルであって、(a) 細孔容積が0.6～2.0 ml/gであり、(b) 比表面積が300～1000 m<sup>2</sup>/gであり、(c) 細孔の最頻直径 ( $D_{\max}$ ) が20 nm未満であり、(d) 直径が  $D_{\max} \pm 20\%$  の範囲にある細孔の総容積が全細孔の総容積の50%以上であり、(e) 非晶質であり、(f) 金属不純物の総含有率が500 ppm以下であり、(g) 固体Si-NMRでのQ<sup>4</sup>ピークのケミカルシフトを $\delta$  (ppm)とした場合に $\delta$ が下記式(1)を満足することにある。

【0013】

000 m<sup>2</sup>/gの範囲、好ましくは300～900 m<sup>2</sup>/gの範囲、更に好ましくは400～900 m<sup>2</sup>/gの範囲に存在する。これらの細孔容積及び比表面積の値は、窒素ガス吸脱着によるBET法で測定される。

【0017】また、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、細孔の最頻直径 ( $D_{\max}$ ) が20 nm未満であることを特徴とする。最頻直径 ( $D_{\max}$ ) は、気体や液体の吸着や吸着に関する特性であり、最頻直径 ( $D_{\max}$ ) が小さいほど吸着や吸着性能が高い。従って、種々の特性の中で最頻直径 ( $D_{\max}$ ) は、特に吸着剤（濾過助剤）として使用する本シリカゲルにとって重要な物性である。本発明の濾過助剤用シリカゲルの最頻直径 ( $D_{\max}$ ) は、除去対象となる物質のサイズにより適宜選択され、特に制限はないが、例えば発酵飲料の濾過助剤として混濁因子となるアミノ酸やタンパク質を除去する場合、好ましくは4 nm～18 nm、さらに好ましくは5 nm～15 nmである。

【0018】なお、上記の最頻直径 ( $D_{\max}$ ) は、窒素ガス吸脱着によるBET法で測定した等温吸脱着曲線から、E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Hagienda, J. Amer. Chem. Soc., vol. 73, 373 (1951) に記載のBJH法により算出される細孔分布曲線をプロットして求められる。ここで、細孔分布曲線とは、微分細孔容積、すなわち、細孔直径  $d$  (nm) に対する微分窒素ガ

ス吸着量 ( $\Delta V / \Delta (\log d)$ ) を言う。上記の  $V$  は、窒素ガス吸着容積を表す。

【0019】更に、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、上記の最頻直径 ( $D_{max}$ ) の値を中心として  $\pm 20\%$  の範囲にある細孔の総容積が、全細孔の総容積の通常  $50\%$  以上、好ましくは  $60\%$  以上であることを特徴とする。このことは、本発明の濾過助剤用シリカゲルが有する細孔の直径が、最頻直径 ( $D_{max}$ ) 付近の細孔で揃っていることを意味する。なお、上記の最頻直径

( $D_{max}$ ) の値の  $\pm 20\%$  の範囲にある細孔の総容積について、特に上限は無いが、通常は全細孔の総容積の  $90\%$  以下である。

【0020】かかる特徴に関連して、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、上記の  $B \cdot J$  法により算出された最頻直径 ( $D_{max}$ ) における微分細孔容積  $\Delta V / \Delta (\log d)$  が、通常  $2 \sim 20 \text{ ml/g}$ 、特に  $5 \sim 12 \text{ ml/g}$  であることが好ましい (なお、上式において、 $d$  は細孔直径 (nm) であり、 $V$  は窒素ガス吸着容積である)。微分細孔容積  $\Delta V / \Delta (\log d)$  が前記範囲に含まれるものは、最頻直径 ( $D_{max}$ ) の付近に揃っている細孔の絶対量が極めて多いものと言える。

【0021】加えて、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、その三次元構造を見るに、非晶質であること、即ち、結晶性構造が認められないことを特徴とする。このことは、本発明の濾過助剤用シリカゲルを X 線回折で分析した場合に、結晶性ピークが実質的に認められないことを意味する。なお、本明細書において結晶質であるシリカゲルとは、X 線回折パターンで  $6 \text{ \AA}$  オングストローム ( $\text{\AA}$  Units d-spacing) を越えた位置に、少なくとも一つの結晶構造のピークを示すものを指す。このような結晶質のシリカゲルの例としては、有機テンプレートを用いて細孔を形成するミセルテンプレートシリカが挙げられる。本発明のような非結晶質のシリカゲルは、結晶性のシリカゲルに比べて、極めて生産性に優れている。

【0022】また、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、不純物の含有率が非常に低く、極めて高純度であることを特徴とする。具体的には、シリカゲル中に存在することでその物性に影響を与えることが知られている、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表の 3A 族、4A 族及び 5A 族並びに遷移金属からなる群に属する金属元素 (金属不純物) の合計の含有率が、通常  $500 \text{ ppm}$  以下、好ましくは  $100 \text{ ppm}$  以下、更に好ましくは  $50 \text{ ppm}$  以下、最も好ましくは  $30 \text{ ppm}$  以下である。中でも、特にシリカゲルの物性に与える影響が大きい、ア

$$-0.0705 \times (D_{max}) - 110.36 > \delta \quad \cdots \text{式 (1)}$$

を満足する [即ち、 $\delta$  の値が上記式 (1) の左辺で表わされる値 ( $-0.0705 \times (D_{max}) - 110.36$ ) よりも小さい (よりマイナス側に存在する)] ことを特徴とする。従来のシリカゲルでは、上記の  $Q^4$  ピークのケミカルシフトの値  $\delta$  は、上記式 (1) の左辺に基

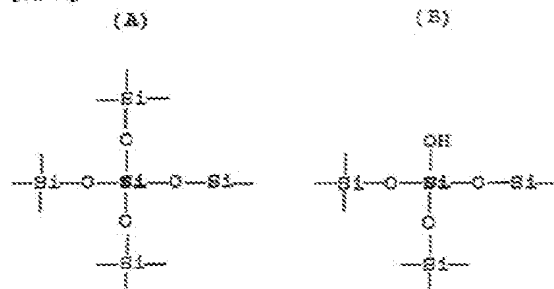
ルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群に属する元素の総含有率が、通常  $100 \text{ ppm}$  以下、中でも  $50 \text{ ppm}$  以下、更に  $30 \text{ ppm}$  以下、特に  $10 \text{ ppm}$  以下であることが好ましい。このように不純物の影響が少ないことは、本発明の濾過助剤用シリカゲルが高い耐熱性や耐水性などの優れた性質を発現できる大きな要因の一つである。

【0023】更に、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、骨格を形成するシロキサン結合の結合角に歪みが少ないことを特徴とする。ここで、シリカゲルの構造的な歪みは、固体  $^{29}\text{Si}$ -NMR 測定における  $Q^4$  ピークのケミカルシフトの値によって表わすことができる。以下、シリカゲルの構造的な歪みと、前記の  $Q^4$  ピークのケミカルシフトの値との関連について、詳しく説明する。

【0024】本発明の濾過助剤用シリカゲルは非晶質ケイ酸の水和物であり、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の示性式で表されるが、構造的には、 $\text{Si}$  の四面体の各頂点に  $\text{O}$  が結合され、これらの  $\text{O}$  に更に  $\text{Si}$  が結合して、ネット状に広がった構造を有する。そして、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  の繰り返し単位において、 $\text{O}$  の一部が他の成員 (例えば  $\text{H}$ 、 $-\text{OH}$  など) で置換されているものもあり、一つの  $\text{Si}$  に注目した場合、下記式 (A) に示す様に 4 個の  $-\text{OSi}-$  を有する  $\text{Si}$  ( $Q^4$ ) や、下記式 (B) に示す様に 3 個の  $-\text{OSi}-$  を有する  $\text{Si}$  ( $Q^3$ ) 等が存在する [下記式 (A) 及び (B) では、上記の四面体構造を無視し、 $\text{Si}-\text{O}$  のネット構造を平面的に表わしている]。そして、固体  $^{29}\text{Si}$ -NMR 測定において、上記の各  $\text{Si}$  に基づくピークは、順に  $Q^4$  ピーク、 $Q^3$  ピーク、 $\cdots$  と呼ばれる。

【0025】

【化 1】



【0026】本発明の濾過助剤用シリカゲルは、上記の  $Q^4$  ピークのケミカルシフトを  $\delta$  (ppm) とした場合に、 $\delta$  が下記式 (1)

について計算した値よりも、一般に大きくなる (よりプラス側に存在する)。よって、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、従来のシリカゲルに比べて、 $Q^4$  ピークのケミカルシフトがより小さな値を有することになる。これは、本発明の濾過助剤用シリカゲルにおいて、 $Q^4$  ピー

クのケミカルシフトがより高磁場に存在するという他に、 $Si$ に対して2個の $-OSi-$ で表される結合角がより均質であり、構造的な歪みがより少ないことを意味している。

【0027】本発明の濾過助剤用シリカゲルにおいて、 $Q^4$ ピークのケミカルシフト $\delta$ は、上記式(1)の左辺 $(-0.0705 \times (Q_{max}) - 110.38)$ に基づき算出される値よりも、好ましくは0.05%以上小さい値であり、更に好ましくは0.1%、特に好ましくは0.15%以上小さい値である。通常、シリカゲルの $Q^4$ ピークの最小値は、 $-113$  ppmである。

【0028】本発明の濾過助剤用シリカゲルは、優れた耐熱性や耐水性等を有しており、外部から負荷を受けても物性変化しにくい。このような点と、上記の様な構造的歪みの関係については、必ずしも明らかではないが、次の様に推定される。すなわち、シリカゲルは大きさの異なる球状粒子の集合体で構成されているが、上記の様な構造的に歪みの少ない状態においては、球状粒子全体のミクロ構造的な高度の均質性が維持されるので、その結果、優れた耐熱性や耐水性等が発現されるものと考えられる。なお、 $Q^3$ 以下のピークは、 $Si-O$ のネット構造の広がり制限があるため、シリカゲルの構造的な歪みが現れにくい。

【0029】上記の特徴に関連して、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、固体 $Si-NMR$ 測定による $Q^4/Q^3$ の値が、通常1.3以上、中でも1.5以上であることが好ましい。ここで、 $Q^4/Q^3$ の値とは、上述したシリカゲルの繰り返し単位の中で、 $-OSi-$ が3個結合した $Si(Q^3)$ に対する $-OSi-$ が4個結合した $Si(Q^4)$ のモル比を意味する。一般に、この値が高い程、シリカゲルの熱安定性が高いことが知られており、ここから、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、熱安定性に極めて優れていることが判る。これに対し、上述したミセルテンプレートシリカは、 $Q^4/Q^3$ の値が1.3を下回ることが多く熱安定性が低い。

【0030】なお、 $Q^4$ ピークのケミカルシフト及び $Q^4/Q^3$ の値は、実施例の説明において後述する方法を用いて固体 $Si-NMR$ 測定を行ない、その結果に基づいて算出することができる。また、測定データの解析（ピーク位置の決定）は、例えば、ガウス関数を使用した波形分離解析等により、各ピークを分割して抽出する方法で行なう。

【0031】本発明の濾過助剤用シリカゲルは、従来のゾルーゲル法とは異なり、シリコンアルコキシドを加水分解する加水分解工程と共に得られたシリカヒドロゾルを縮合する縮合工程を経てシリカヒドロゲルを形成する加水分解・縮合工程と、当該加水分解・縮合工程に引き続き、シリカヒドロゲルを熟成することなく水熱処理することにより、所望の物性範囲のシリカゲルを得る物性調節工程とを、ともに包含する方法で製造することがで

きる。

【0032】本発明の濾過助剤用シリカゲルの原料として使用されるシリコンアルコキシドとしては、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の炭素数1~4の低級アルキル基を有するトリまたはテトラアルコキシシラン或いはそれらのオリゴマーが挙げられるが、好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン及びそれらのオリゴマーである。以上のシリコンアルコキシドは蒸留により容易に精製し得るので、高純度のシリカゲルの原料として好適である。シリコンアルコキシド中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属に属する不純物元素（金属不純物）の総含有量は、通常100 ppm以下、中でも50 ppm以下、更には30 ppm以下、特に10 ppm以下が好ましい。これらのいわば金属不純物の含有率は、一般的なシリカゲル中の不純物含有率の測定法と同じ方法で測定できる。

【0033】シリコンアルコキシドの加水分解は、シリコンアルコキシド1モルに対して、通常2~20モル、好ましくは3~10モル、特に好ましくは4~8モルの水を用いて行なう。シリコンアルコキシドの加水分解により、シリカのヒドロゲルとアルコールとが生成する。この加水分解反応は、通常、室温から100℃程度であるが、加圧下で液相を維持することで、より高い温度で行なうことも可能である。また、加水分解時には必要に応じて、水と相溶性のあるアルコール類等の溶媒を添加してもよい。具体的には、炭素数1~3の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルセロルブ、エチルセロルブ、メチルエチルケトン、その他の水と任意に混合できる有機溶媒を任意に用いることができるが、中でも強い酸性や塩基性を示さないものが、均一なシリカヒドロゲルを生成できる理由から好ましい。

【0034】これらの溶媒を使用しない場合、本発明の濾過助剤用シリカゲルの製造のためには、特に加水分解の際の攪拌速度が重要である。すなわち、シリコンアルコキシドと加水分解用の水は初期には分液しているため、攪拌によりエマルジョン化し、反応を促進させる。この際の攪拌速度は通常30 rpm以上、好ましくは50 rpm以上である。斯かる条件を満足しない場合には、本発明の濾過助剤用シリカゲルを得るのが困難になる。なお、加水分解によりアルコールが生成して液が均一液となり、発熱が収まった後には、均一なヒドロゲルを形成させるために攪拌を停止することが好ましい。

【0035】結晶構造を有するシリカゲルは、水中熱安定性に乏しくなる傾向にあり、ゲル中に細孔を形成するのに用いられる界面活性剤等のテンプレートの存在下でシリコンアルコキシドを加水分解すると、ゲルは容易に結晶構造を含むものとなる。従って、本発明において

は、界面活性剤等のテンプレートの非存在下で、即ち、これらがテンプレートとしての機能を発揮する程の量は存在しない条件下で、加水分解を行なうことが好ましい。

【0036】反応時間は、反応液組成（シリコンアルコキシドの種類や、水とのモル比）並びに反応温度に依存し、ゲル化するまでの時間が異なるので、一概には規定されない。なお、反応系に触媒として、酸、アルカリ、塩類などを添加することで加水分解を促進させることができる。しかしながら、斯かる添加物の使用は、後述するように、生成したヒドロゲルの熟成を引き起こすことになるので、本発明の濾過助剤用シリカゲルの製造においてはあまり好ましくない。

【0037】上記のシリコンアルコキシドの加水分解反応では、シリコンアルコキシドが加水分解してシリケートが生成するが、引き続いて該シリケートの縮合反応が起こり、反応液の粘度が上昇し、最終的にゲル化してシリカヒドロゲルとなる。本発明の濾過助剤用シリカゲルを製造するためには、上記の加水分解により生成したシリカのヒドロゲルの硬さが上昇しないように、実質的に熟成することなく、直ちに水熱処理を行なうことが重要である。シリコンアルコキシドを加水分解すると、軟弱なシリカのヒドロゲルが生成するが、このヒドロゲルを安定した熟成、あるいは乾燥させ、更にこれに水熱処理を施し、最終的に細孔特性の制御されたシリカゲルとする従来の方法では、本発明で規定する物性範囲のシリカゲルを製造することができない。

【0038】上記にある、加水分解により生成したシリカのヒドロゲルを、実質的に熟成することなく、直ちに水熱処理を行なうということは、シリカのヒドロゲルが生成した直後の軟弱な状態が維持されたままで、次の水熱処理に供するということを意味する。シリコンアルコキシドの加水分解反応系に酸、アルカリ、塩類などを添加すること、または該加水分解反応の温度を厳しくし過ぎることなどは、ヒドロゲルの熟成を進行させるため好ましくない。また、加水分解後の後処理における水洗、乾燥、放置などにおいて、必要以上に温度や時間をかけるべきではない。

【0039】ヒドロゲルの熟成状態は、ヒドロゲルの硬度を参考することにより具体的に確認することができ、ヒドロゲルの硬度と相關するパラメータである破壊応力が、通常6MPa以下、好ましくは3MPa以下、更に好ましくは2MPa以下の柔らかい状態のヒドロゲルを水熱処理することで、本発明で規定する物性範囲のシリカゲルを得ることができる。

【0040】この水熱処理の条件としては、水の状態が液体、気体のいずれでもよく、溶媒や他の気体によって希釈されていてもよいが、好ましくは液体の水が使われる。シリカのヒドロゲルに対して、通常0.1～10重量倍、好ましくは0.5～5重量倍、特に好ましくは1

～3重量倍の水を加えてスラリー状とし、通常40～250℃、好ましくは50～200℃の温度で、通常0.1～100時間、好ましくは1～10時間実施される。水熱処理に使用される水には低級アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノールや、ジメチルホルムアミド（DMF）やジメチルスルホキシド（DMSO）、その他の有機溶媒などが含まれてもよい。なお、加水分解反応の反応器を用い、続けて温度条件変更により水熱処理を行なうことも可能であるが、加水分解反応とその後の水熱処理とは通常、最適条件が異なっているため、この方法で本発明の濾過助剤用シリカゲルを得ることは一般的に難しい。

【0041】以上の水熱処理条件において温度を高くすると、得られるシリカゲルの細孔径、細孔容積が大きくなる傾向がある。水熱処理温度としては、100～200℃の範囲であることが好ましい。また、処理時間とともに、得られるシリカゲルの比表面積は、一度極大に達した後、緩やかに減少する傾向がある。以上の傾向を踏まえて、所望の物性値に応じて条件を適宜選択する必要があるが、水熱処理は、シリカゲルの物性を変化させる目的なので、通常、前記の加水分解の反応条件より高温条件とすることが好ましい。

【0042】水熱処理の温度、時間を上記範囲外に設定すると、本発明の濾過助剤用シリカゲルを得ることが困難となる。例えば、水熱処理の温度が高すぎると、シリカゲルの細孔径、細孔容積が大きくなりすぎ、また、細孔分布も広がる。逆に、水熱処理の温度が低過ぎると、生成するシリカゲルは、架橋度が低く、熱安定性に乏しくなり、細孔分布にピークが発現しなくなったり、前述した固体 $^{29}\text{Si}$ -NMRにおける $Q^4/Q^3$ 値が極端に小さくなったりする。

【0043】なお、水熱処理をアンモニア水中で行なうと、純水中で行なう場合よりも低温で同様の効果が得られる。また、アンモニア水中で水熱処理すると、純水中で処理する場合と比較して、最終的に得られるシリカゲルは一般に疎水性となるが、通常30～250℃、好ましくは40～200℃という比較的高温で水熱処理すると、特に疎水性が高くなる。ここでのアンモニア水のアンモニア濃度としては、好ましくは0.001～10%、特に好ましくは0.005～5%である。

【0044】水熱処理されたシリカヒドロゲルは、通常40～200℃、好ましくは60～120℃で乾燥する。乾燥方法は特に限定されるものではなく、バッチ式でも連続式でもよく、且つ、常圧でも減圧下でも乾燥することができる。必要に応じ、原料のシリコンアルコキシドに由来する炭素分が含まれている場合には、通常400～600℃で焼成除去することができる。また、表面状態をコントロールするため、最高900℃の温度で焼成することもある。

【0045】更に、得られた原料シリカゲルを必要に応

じて粉碎・分級して所定の粒径にすることで、最終的に目的としていた本発明の濾過助剤用シリカゲルが得られる。なお、シリカゲルの形状は限定されず、球状であっても良いし、形の規定されないその他の塊状であっても良いし、後述するように破砕して細かな形状（破砕状）としても良いし、さらには、破砕状のものを集めて造粒したものであっても良い。コスト的には、粒径の制御が容易な破砕状又はこれを造粒したものが好ましい。

【0046】ここで、濾過助剤用シリカゲルの粒径は、濾過速度、圧損、不要物質の吸着効率の観点から、通常100 $\mu$ m以下である。好ましくは、50 $\mu$ m以下である。これは、一般的に、シリカゲルを粒径50 $\mu$ m以下にすると、単位重量当たりの外表面積が増加し、且つ粒界にも各種物質を吸着・吸収することが出来るようになるため、吸着・吸収性能が更に高くなるからである。すなわち、本発明のシリカゲルの粒径を小さくすることによって、本発明のシリカゲルが既に持つ高細孔容積、高比表面積、シャープな細孔分布、高純度で物性変化が少ない等の各種の特徴を発展させ、更に吸着・吸収性に優れたシリカゲルとすることが出来るのである。

【0047】さらに、このような観点からシリカゲルの粒径は、30 $\mu$ m以下に設定することがより好ましい。また、シリカゲルの粒径は、小さすぎると被濾過物を濾過する際の圧力抵抗が増大し濾過速度が低下してしまうので1 $\mu$ m以上であることが好ましい。なお、シリカゲルの分級は、例えば篩、重力分級機、遠心分級機などを使用して行なわれる。また、粉碎は、以下のようにして行なわれる。

【0048】原料シリカゲルを粉碎する方法としては、公知のいかなる装置・器具を用いても良い。例えば、ボールミル（転動ミル、振動ボールミル、遊星ミル等）、攪拌ミル（塔式粉碎機、攪拌槽型ミル、流通管型ミル、アニュラー（環状）ミル等）、高速回転微粉砕機（スクリーンミル、ターボ型ミル、遠心分級型ミル）、ジェット粉碎機（循環ジェットミル、衝突タイプミル、流動層ジェットミル）、せん断ミル（攪解機、オングミル）、コロイドミル、乳鉢などの装置・器具を用いることができる。これらの中で、シリカゲルを比較的小さな径（例えば2 $\mu$ m以下）とする場合には、ボールミル、攪拌ミルがより好ましい。また、粉碎時の状態としては、湿式法及び乾式法があり、何れも選択可であるが、シリカゲルを比較的小さな径とする場合には湿式法がより好ましい。湿式法の場合、使用する分散媒としては、水及びアルコール等の有機溶媒の何れを用いても、また2種以上の混合溶媒としても良く、目的に応じて使い分ける。また、湿式法の場合には、次に造粒を行なうのであればその前に、必要に応じて乾燥を行なうことがある。微粉砕時に不必要に強い圧力や剪断力を長時間かけ続けることは、原料シリカゲルの細孔特性を損なうことがあり好ましくない。

【0049】なお、上述したように、粉碎されたシリカゲル粒子（一次粒子）を公知の方法により造粒し、粒状（例えば球状）の凝集体の形状としてもよい。シリカゲルは一般に一次粒子径2 $\mu$ m以下の場合、特にバインダーを添加しなくても水スラリーとしてこれを乾燥するだけで凝集粒子を得ることができるが、2 $\mu$ mを超える粒子の場合、凝集させるためにはバインダーが必要であることが多い。バインダーとして用いることができる物質は何れのものでも良いが、例えば水に溶解する場合は砂糖、デキストロース、コーンシロップ、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコール（PVA）、その他の水溶性高分子、水ガラス、シリコンアルコキシド加水分解液（これは溶媒系にも使用可）などを用いることができ、溶媒に溶解して用いる場合には各種ワックス、ラッカー、シラック、油溶性高分子等を用いることができる。原料シリカゲルの多孔質性能を損なわずに凝集体とするためには、バインダーを使用しないことが望ましく、やむを得ず使用する場合には最低限の使用量とし、原料シリカゲルの物性変化を誘起したり、食品加工上不適当であったりするような金属不純物量の少ない高純度なものをを用いることが好ましい。

【0050】シリカゲル微粒子を造粒する方法は公知の何れの方法を用いても良いが、代表的な方法として、転動法、流動層法、攪拌法、解砕法、圧縮法、押し出し法、噴射法等が挙げられる。このうち本発明の制御された細孔特性のシリカゲル微粒子凝集体を得るためには、バインダーの種類及び使用量、純度の選択に注意を払い、シリカゲル微粒子を造粒する際に不要な圧力をかけないことなどが重要である。

【0051】本発明の一実施形態としての濾過助剤用シリカゲルは上述したように形成されるので以下のような利点がある。つまり、本濾過助剤用シリカゲルは、直径が $D_{max} \pm 20\%$ の範囲内にある細孔の総容積が、全細孔の総容積の50%以上であり、従来の濾過助剤用シリカゲルに比べ細孔分布が狭い（細孔の直径が、最頻直径（ $D_{max}$ ）付近の細孔で揃っている）。加水分解反応後の水熱処理温度を調整することにより細孔径を変更することが可能であり、本濾過助剤用シリカゲルの細孔分布がこのような狭いということは、細孔径を高精度に制御可能であるとともに、細孔径を微妙に変更することが可能であることを意味する。

【0052】そして、被濾過物質中の混濁因子となる所定のタンパク質やコロイド成分（不要物質）のサイズに応じて、細孔径を上記のような高精度且つ微細な細孔径制御を行なうことにより、所望の不要物質を精度良く識別して選択的に除去することができ、これにより、被濾過物が特に発酵飲料のような嗜好品である場合に被濾過物の風味や香味や色度を極めて繊細に調整できるようになるという利点がある。

【0053】また、有機テンプレートを使用しないの



で、上述したような高精度に細孔径の制御されたシリカゲルを比較的低コストで製造できるという利点もある。また、本濾過助剤用シリカゲルは、微分細孔容積 $\Delta V/\Delta(\log d)$ が、通常 $2\sim 20\text{ ml/g}$ であり、これは、最頻直径( $D_{\max}$ )の付近で直径が揃っている細孔の絶対量が極めて多いことを示し、所望の不要物質を効率的に除去できるようになるという利点がある。

【0054】さらに本発明のシリカゲルは同程度の細孔径を有する従来シリカゲルと比較して比較的高比表面積かつ高細孔容積という特徴を有するため、濾過速度と吸引性能との両性能においてに優れており、被濾過物の濾過時間の短縮ひいては製品の生産性の向上を実現でき、加えて、被濾過物の不溶物質を少量で効率的に吸着できるという利点がある。

【0055】また、本濾過助剤用シリカゲルは、その細孔の最頻直径( $D_{\max}$ )が $20\text{ nm}$ 未満であり、吸着性能が高く、比較的少量使用するだけで、被濾過物質より不要物質を除去できるという利点がある。さらに、本濾過助剤用シリカゲルは非結晶質であることから極めて生産性に優れているという利点がある。

【0056】加えて、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、不純物の含有率が非常に低く、さらに、上式(1)を満たして構造的な歪みがより少ないことから、耐水性や耐熱性等に優れており、被濾過物に長時間混合されたり、或いは焼成等による再生処理(被濾過物から吸着した不要物質を除去して再び不要物質を吸着しうる状態にすること)が繰り返されたりしても、安定して上記性能を発揮できるという利点がある。

【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実

施例に制約されるものではない。

(1) シリカゲルの分析方法

1-1) 細孔容積、比表面積

カンタクローム社製AS-1にてBET窒素吸着等温線を測定し、細孔容積、比表面積を求めた。具体的には細孔容積は相対圧 $P/P_0=0.98$ のときの値を採用し、比表面積は $P/P_0=0.1, 0.2, 0.3$ の3点の窒素吸着量よりBET多点法を用いて算出した。また、BJH法で細孔分布曲線及び最頻直径( $D_{\max}$ )における微分細孔容積を求めた。測定する相対圧の各点の間隔は $0.025$ とした。

【0058】1-2) 粉末X線回折

理学電機社製RAD-RB装置を用い、 $\text{CuK}\alpha$ を線源として測定を行った。発散スリット $1/2^\circ$ 、散乱スリット $1/2^\circ$ 、受光スリット $0.15\text{ mm}$ とした。

1-3) 金属不純物の含有量

試料 $2.5\text{ g}$ にフッ酸を加えて加熱し、乾固させたのち、水を加えて $50\text{ ml}$ とした。この水溶液を用いてICP発光分析を行った。なお、ナトリウム及びカリウムはフレイム炎光法で分析した。

【0059】1-4) 固体 $^{29}\text{Si}$ -NMR測定

Brucker社製固体NMR装置(「MSL300」)を使用するとともに、共鳴周波数 $59.2\text{ MHz}$ ( $7.05\text{ Tesla}$ )、 $7\text{ mm}$ のサンプルチューブを使用し、CP/MAS(Cross Polarization/Magic Angle Spinning)プローブの条件で測定した。具体的な測定条件を下の表1に示す。

【0060】

【表1】

表1 固体 $^{29}\text{Si}$ -NMRの測定条件

試料の回転数	5000rpm
スペクトル幅	29000Hz
データーポイント	4096
0ppmの基準	テトラメチルシランを使用
Z波基準(−9.66ppm)	ヘキサメチルシクロトリシロキサンを使用
繰り返し時間	400秒
ブロードニングファクター	100Hz(なお、フーリエ変換時にローレンツ関数を使用した)
測定温度	25℃
プロトンのデカップル強度	50kHz

【0061】測定データの解析( $\text{Q}^4$ ピーク位置の決定)は、ピーク分割によって各ピークを抽出する方法で行なう。具体的には、ガウス関数を使用した波形分離解析を行なう。この解析には、サーモグラテック(Thermo galatic)社製の波形処理ソフト「GRAMS 3.86」を使用することが出来る。

(2) シリカゲルの製造、評価

実施例1-3

ガラス製で、上部に大気開放の水冷コンデンサが取り付けられている5Lセパラブルフラスコ(ジャケット付き)

に、純水 $1000\text{ g}$ を仕込んだ。 $100\text{ rpm}$ で攪拌しながら、これにテトラメチルシラン $1400\text{ g}$ を3分間かけて仕込んだ。水/テトラメチルシランのモル比は約6である。セパラブルフラスコのジャケットには $50^\circ\text{C}$ の温水を流通した。引き続き攪拌を継続し、内容物が沸点に到達した時点で、攪拌を停止した。引き続き約0.5時間、ジャケットに $50^\circ\text{C}$ の温水を流通して生成したゾルをゲル化させた。その後、速やかにゲルを取り出し、目開き $600\text{ }\mu\text{m}$ のナイロン製網を通してゲルを粉砕し、粉体状のウェットゲル(シリカヒドロゲ

ル)を得た。このヒドロゲル450gと純水450gを1Lのガラス製オートクレーブに仕込み、実施例1については130℃×3Hr、実施例2については150℃×3Hr、実施例3については200℃×3Hrの条件で、それぞれ水熱処理を実施した。所定時間水熱処理した後、No. 5A濾紙で濾過し、得られたシリカゲルを水洗することなく100℃で恒量となるまで減圧乾燥して、それぞれ実施例1～3の原料シリカゲルを得た。

【0062】そして、各原料シリカゲルを、それぞれ乳

鉢にて粉碎後、篩により分級し、平均粒径15 $\mu$ mの粉体(実施例1～3のシリカゲル)を得た。これらの実施例1～3のシリカゲルの諸物性を下記の表2及び表3に示す。表2及び表3には、併せて、市販のビール濾過助剤用シリカゲルであるシオノギ製薬(株)製のカープレックスBS-304(参考例1)、BS-306(参考例2)の諸物性を参考例として示す。

【0063】

【表2】

表2 シリカゲルの諸物性-1

	実施例1	実施例2	実施例3	参考例1	参考例2
最頻直径 $D_{max}$ (nm)	8.8	8.8	13.2	8.1	13.0
$D_{max}$ における微分 細孔容積(ml/g)	8	11	11	8	9
比表面積( $m^2/g$ )	842	712	419	418	325
微細孔容積(ml/g)	0.89	1.32	1.68	1.10	1.16
$D_{max} \pm 20\%$ の範囲内の 細孔の容積比(%)	63	71	78	68	68
$Q^*/Q^2$	1.7	2.3	3.6	2.6	3.7
金属不純物の含有率 (ppm)	0.5	0.5	0.5	711	773

【0064】

【表3】

表3 シリカゲルの諸物性-2

	$D_{max}$ (nm)	$Q^*$ ピークの ケルビンシフト (ppm)	$-0.0708 \times (D_{max})^2$ $-110.36$ (ppm)
実施例1	8.8	-111.17	-110.64
実施例2	8.8	-111.35	-110.83
実施例3	13.2	-111.66	-111.90
参考例1	8.1	-110.90	-110.93
参考例2	13.0	-111.12	-111.28

【0065】本濾過助剤用シリカゲルの実施例1～3は、表2に示すように、最頻直径( $D_{max}$ )の値を中心として $\pm 20\%$ の範囲にある細孔の総容積が、いずれも全細孔の総容積の60%以上と高く、シャープな細孔分布を有している。例えば、実施例3の本シリカゲルと、参考例2のシリカゲルとは最頻直径 $D_{max}$ が略同じであるが、直径が $D_{max} \pm 20\%$ の範囲内にある細孔の総容積が、参考例2では全細孔の総容積の68%に対し実施例3では78%と高い。つまり、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、参考例2のような従来の濾過助剤用シリカゲルに比べ、水熱処理温度を調整することによりその細孔径をきめ細かに制御できるのである。

【0066】また、本濾過助剤用シリカゲルの実施例1～3は、図示しないが何れも粉末X線回折図には周期的構造による低角度側( $2\theta \leq 5 \text{ deg}$ )のピークは認められず、非結晶質であり、生産性が優れている。また、最頻直径 $D_{max}$ が略同じである実施例3の本シリカゲル

と参考例2のシリカゲルとを、比表面積及び微細孔容積について見比べてみると、明らかに実施例3の本シリカゲルの方が大きく、参考例2のような従来のシリカゲルに比べ、被濾過物の濾過時間の短縮ひいては製品の生産性の向上を実現でき、加えて、被濾過物の不溶物質を少量で効率的に吸着できる。

【0067】また、本濾過助剤用シリカゲルの各実施例1～3は、ナトリウム含有率が0.2ppm、カリウム含有率が0.1ppm、カリウム含有率が0.2ppmであり、その他の金属は検出されなかった。つまり、本濾過助剤用シリカゲルの各実施例1～3のトータルの不純物金属含有率は、それぞれ、表2に示すように0.5ppmであり、参考例1、2と比べても、桁違いに純度が高く、耐熱性・耐水性などに優れている。また、このように純度が高いということは、食品の濾過助剤として使用される場合に衛生上の観点から極めて高い優位点といえる。

【0068】さらに、表3に示すように、本濾過助剤用シリカゲルの各実施例1～3では、固体 $^{29}\text{Si}$ -NMRの $\text{Q}^4$ ピークのケミカルシフトの値は上式(1)により計算される値よりも小さい(よりマイナス側にある)。これに対し、参考例1、2のような従来のシリカゲルでは、固体 $^{29}\text{Si}$ -NMRの $\text{Q}^4$ ピークのケミカルシフトの値は上式(1)により計算される値よりも大きい(よりプラス側にある)。これは、本濾過助剤用シリカゲルの各実施例1～3は、参考例1、2のような従来のシリカゲルに比べて構造的なひずみが少ないことを意味し、過酷な使用条件(例えば長期間にわたり被濾過物中におかれたり、再生を目的とした焼成を繰り返されたりするような条件)においても物性が変化しにくい(即ち劣化しにくい)ことを示す。

### (3) 濾過助剤用シリカゲルの性能評価

本濾過助剤用シリカゲルは、上述したように、従来のシリカゲルと同様に、ビール、焼酎、味噌、清酒、果実酒などの酒類や、醤油、食酢等の発酵調味料や、ジュース(果汁)、炭酸飲料などの清涼飲料類や、ナタネ油、ゴマ油、コーン油等の食用油類や、各種医薬用原液や、各種和漢薬抽出液などの濾過助剤として使用される。

【0069】濾過助剤としての性能評価項目としては、例えば濾過速度や、タンパク質吸着能力や、濾過による各種製品の安定化効果等がある。具体的な例として、ビールの濾過助剤として使用する場合の性能評価項目の代表的な例とその評価方法を以下に示す。

#### ①濁度試験

濾過したビールを強制的に劣化させ、その濁度を目視或いはヘイズメータにて測定し、初期(濾過直後)の濁度と比較してビール中のコロイド成分やタンパク質が会合又は凝集して混濁していく度合いを調べるものである。濾過による混濁因子(不要物質)の除去が不十分であると徐々に透明度が下がり、特に低温保存時に強い混濁を生じる。これらの混濁因子吸着能力に優れたシリカゲルを濾過助剤とするとビールの保存安定性が向上する。

【0070】具体的には、例えば以下のような条件の濁度を測定し、比較する。

<当日濁度> 濾過直後のビールの濁度を目視或いはヘイズメータにて測定。

<50℃強制劣化濁度> 濾過直後のビールを瓶詰めし、50℃で1週間程度保存した後、このビールの濁度をヘイズメータにて測定。

<50℃強制劣化後の寒冷混濁濁度> 上記の50℃で保存した後のビールを更に24時間0℃の恒温水槽に入れて寒冷混濁を析出させた後、0℃の状態のままビールの混濁を目視或いはヘイズメータにて測定。

#### ②混濁因子吸着試験

ビール中に含まれる混濁因子成分を抽出し、これを5%エタノール溶液に加えて溶解させ、同時にこの溶液のpHをビールのpHに合わせる。そして、この溶液にシリ

カゲルを一定量添加し、一定時間攪拌した後でこの溶液を濾過する。試験前後の溶液の混濁因子成分濃度の変化からシリカゲルの吸着量を求める。混濁因子であるミオグロビンなどのタンパク質や、ポリフェノールなどのコロイド成分に関してこのような試験を行なうことにより、シリカゲルの混濁因子を吸着除去する能力を知ることが出来る。直接ビールを用いて試験をすると、より実際のデータ(シリカゲルの吸着除去性能)を得ることが出来る。

#### ③SASPL値(飽和硫酸沈殿限界)

シリカゲルにより濾過を行なったビールに飽和硫酸アンモニウムを一定量ずつ滴下していき、タンパク質の不溶化による濁度の上昇曲線から沈殿限界量を求める。この値が大きいほど混濁因子成分の量が少なく混濁が起こりにくいことになる(即ちシリカゲルの吸着除去性能が高いことになる)。

【0071】具体的には、50ml(ミリリットル)のガス抜きしたビール試料を攪拌しながら、このビール試料に飽和硫酸溶液を滴下し、660nmの波長の光をビール試料にあててこの光の透過率を測定することによりビール試料の濁度を連続的に観察する。そして、ビール試料の濁度が急激に増加し始めたら、その時点までの飽和硫酸溶液滴下量をSASPL値とする(Jama, S. Hough, MBAA Technical Quarterly, 13, 34(1976)参照)。

#### ④その他の特性

ビールの濾過により、混濁因子となる成分(不要物質)を除去する事は重要であるが、ビールには同時に除去すべきではない成分(ビールの色度、泡持ち、香味に関連する成分)も存在する。このため、上記不要物質をこのような必要な成分と区別して吸着除去できるか否かが、濾過助剤用シリカゲルの優劣を判定する上での大きな項目となる。つまり、シリカゲルを使用した濾過後のビールの色度や泡持ち時間や香味等を上記の試験とともに評価することにより、濾過助剤としてのシリカゲルの総合的な評価を行なうことができる。

#### ⑤濾過速度

濾過速度が低いと、ビール原料を濾材に通すのに時間が掛かりビールの生産性が低くなるため、生産性の観点から、濾過速度はシリカゲルの性能を評価する上で重要なファクターとなる。なお、濾過速度は、濾過助剤用シリカゲルの粒径や細孔容積に左右されるため、粒子強度の弱いシリカゲルを使用すると、経時的な構造的劣化により粒径や細孔容積が変化してしまい、ビール原料を濾材に通す際の差圧が上昇し、濾過速度が低下する虞がある。したがって、強制的に負荷(例えば熱負荷)をかけてから濾過速度を測定するなど、劣化を考慮した濾過速度をシリカゲルの性能評価項目として測定することも考えられる。

【0072】

【発明の効果】本発明の濾過助剤用シリカゲルによれば、細孔分布がシャープであり、その細孔径を従来よりも精度良く制御することが可能である。したがって、混濁因子となる被濾過物中のタンパク質やコロイド成分等の不要物質のサイズに合わせて細孔径を微妙に制御し最適化することが可能であり、これにより所望の成分をより選択的に吸着し除去することが可能となる。したがって、被濾過物が、食品、特に発酵飲料（例えばビール）のような嗜好品であれば、風味や色度や香味に影響を与える各種成分やタンパク質を選択的に吸着・除去し（逆の言い方をすれば必要な各種成分やタンパク質を選択的に被濾過物に残存させ）、独特の風味、色度、香味を持つ製品を得ることが可能となる。

【0073】また、本発明の濾過助剤用シリカゲルによれば、ごく微量の不純物を含有するだけなので、食品の

濾過に好適である。また、本発明の濾過助剤用シリカゲルは、このように高純度であるとともに、構造的な歪みの少ない均質で安定な構造であるため、過酷な使用条件においても物性変化が少ない特徴を有する。従って、長時間にわたる使用、或いは焼成等の再生工程を伴う繰り返し使用時において吸着特性や濾過特性の劣化が少ないという利点がある。

【0074】さらに本発明のシリカゲルは同程度の細孔径を有する従来シリカゲルと比較して比較的高比表面積かつ高細孔容積という特徴を有するため、濾過速度と吸着性能との両性能において優れており、被濾過物の濾過時間の短縮ひいては製品の生産性の向上を実現でき、加えて、被濾過物の不溶物質を少量で効率的に吸着できるという利点がある。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4B028 AG12 AG04 AP17 AS04  
 4D066 CA01 CB12  
 4G066 AA22B AB18A BA09 BA20  
 BA24 BA25 BA33 BA38 EA11  
 FA05  
 4G072 AA28 BB05 BB13 CC10 DD03  
 DD04 GG01 HH30 RR05 TT01  
 TT08 TT09 TT19 TT30 UU27